

## STANOVENÍ URANU V PITNÉ VODĚ METODOU INDUKČNĚ VÁZANÉHO PLAZMATU S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ

MARTIN HALATA<sup>a</sup>, DAVID MILDE<sup>b</sup> a PETRA SVOZILOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Zdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Wolkerova 6, 779 11 Olomouc, <sup>b</sup>Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc  
david.milde@upol.cz

Došlo 5.9.03, přepracováno 30.3.04, přijato 15.4.04.

Klíčová slova: uran, ICP-MS, pitná voda, validace metody

### Úvod

Studium uranu je v dnešní době aktuální vzhledem k využití obohaceného uranu v energetickém průmyslu a ochuzeného uranu v průmyslu zbrojním. Stanovení obsahu uranu ve vzorcích životního prostředí je důležité z hlediska jeho chemické toxicity. Rostoucí zájem o stanovení uranu ve vodě souvisí s jeho prokázanou toxicitou<sup>1</sup> pro živé organismy. Přirozeně se vyskytující uran je směsí tří radionuklidů <sup>234</sup>U (přirozené zastoupení 0,0055 %), <sup>235</sup>U (0,72 %) a <sup>238</sup>U (99,2745 %), které při radioaktivním rozpadu vyzařují záření  $\alpha$  i  $\gamma$ . V životním prostředí se uran vyskytuje v důsledku vyluhování z nerostných ložisek (např. ze žuly), uvolňování v mlýnech na hlušinu, emisí z jaderného průmyslu, spalování uhlí a jiných paliv a používání fosfátových hnojiv obsahujících uran.

Ve vodách se uran obvykle vyskytuje v ultrastopových koncentracích<sup>2</sup>. Je popsáno několik plošných stanovení uranu ve vodě, a to především v USA a Kanadě<sup>3</sup>. V průzkumu prováděném v letech 1990 až 1995 v Ontariu byly nalezeny koncentrace uranu v rozmezí 0,05–4,21  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Hladina uranu v pitné vodě v New Yorku se v roce 1986 pohybovala v intervalu 0,03 až 0,08  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Studie zahrnující 978 odběrových míst v USA prováděná v osmdesátých letech minulého století uvádí průměrnou hladinu uranu v pitné vodě 2,55  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Při analýzách vzorků podzemních vod byly zjištěny i hodnoty přesahující 20  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  v oblastech Nového Mexika, v Norsku a střední Austrálii.

Ke stanovení uranu ve vodách a vzorcích životního prostředí byla použita celá řada fyzikálně-chemických metod<sup>1</sup>, jako příklad lze uvést spektrometrii  $\alpha$  záření, neutronovou aktivační analýzu (NAA), laserem indukovanou

fluorescenční metodu či fluorescenční spektrometrii. Tyto techniky jsou obvykle zatíženy některými omezeními, jako např. detekční limity vyžadující použití prekoncentračních technik (fluorescenční spektrometrie), vysoké pořizovací náklady (NAA), časová náročnost a velká spotřeba vzorku (spektrometrie  $\alpha$  záření). Hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) je zajímavou alternativou k výše uvedeným technikám. Umožňuje rychlé stanovení uranu v koncentracích řádově  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  při malé spotřebě vzorku a s minimem spektrálních interferencí<sup>1</sup>. Poměrně malý počet prací<sup>1,4–6</sup> se věnuje stanovení uranu ve vodách, často s využitím prekoncentračního stupně<sup>5,6</sup> či sektorového hmotnostního analyzátoru s dvojitou fokusací<sup>4</sup>.

Radiologické ukazatele sledované v pitné vodě uvádí v České republice vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost<sup>7</sup>. Ta udává směrné hodnoty objemové aktivity, které slouží jako základní vodítko pro rozhodování výrobce nebo dodavatele vody o tom, zda voda smí nebo nesmí být dodávána. Hodnoty objemové aktivity, při jejichž překročení nesmí být voda dodávána, jsou pro všechny tři radionuklidy uranu 2,50  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  pro kojeneckou a stolní vodu a 5,00  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  pro vodu dodávanou do veřejných vodododů. Pro <sup>238</sup>U tyto hodnoty nezohledňují jeho chemickou toxicitu. Dalším ukazatelem je celková objemová aktivita  $\alpha$  záření, která úzce souvisí s hladinou uranu. Je-li celková objemová aktivita  $\alpha$  větší než směrná hodnota 0,2  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  (odpovídá 8  $\mu\text{g}$  přírodního U v 1 litru), stanovuje se obsah uranu ve vodě<sup>8</sup>.

V České republice se dříve za hygienicky bezpečnou hranici při trvalém požívání vody s obsahem uranu považovala hodnota 50  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , tato hodnota však byla vztažena k možnému ohrožení zdraví radioaktivitou a chemickou toxicitou pomíjela<sup>9</sup>. Světová zdravotnická organizace doporučuje limit uranu pro pitnou vodu z hlediska chemické toxicity 2  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Tato práce se zabývá validací metody stanovení uranu a statistickým zpracováním získaných výsledků z více než 150 vzorků odebíraných z vodododů a veřejných zdrojů od listopadu 2002 do května 2003 v Olomouckém kraji České republiky.

### Experimentální část

#### Použité přístroje a podmínky měření

Analýzy byly prováděny na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) PQ ExCell (VG Elemental, Velká Británie), který byl vybaven automatickým vzorkovačem Gilson 222 (Gilson, Francie). Podmínky měření jsou uvedeny v tabulce I. Vzorky byly zmlžovány Meinhardovým zmlžovačem.

#### Pracovní postup

Vzorky vod byly odebírány do předem vymytých

Tabulka I  
Parametry ICP-MS při stanovení uranu

Parametr	Hodnota
Příkon do plazmatu	1350 W
Průtok plazmového plynu	0,5 l.min <sup>-1</sup>
Průtok chladicího plynu	13 l.min <sup>-1</sup>
Průtok Ar zmlžovačem	0,9 l.min <sup>-1</sup>
Rychlost nasávání vzorku	1 ml.min <sup>-1</sup>
Doba záznamu signálu (dwell time)	10 ms
Počet skenů na opakování	100
Počet opakování	3
Měřicí mód	Peak jumping <sup>a</sup>

<sup>a</sup> jedná se o měřicí mód používaný zejména pro kvantitativní analýzu, který je založen na pečlivé kalibraci kvadrupólu na specifické hodnoty m/z, čímž se zkracuje čas měření a zlepšují se detekční meze

skleněných vzorkovnic. V laboratoři byly stabilizovány přidávkem 1 ml HNO<sub>3</sub> (65% – suprapur, Merck, Německo) na 100 ml vzorku a do doby analýzy uchovávány při teplotě 4 °C. Stabilizované vzorky byly analyzovány bez dalších úprav, nebyla prováděna mineralizace vzorků ani jejich filtrace. Každý vzorek byl analyzován dvakrát.

Kalibrační roztoky v rozsahu 0,1–10 µg.l<sup>-1</sup> byly připraveny ředěním zásobního standardu ICP-MS-200.8-CAL 1R-1 (Accu Standard Inc., USA) o koncentraci uranu 10 mg.l<sup>-1</sup>. Interní standard připraven ředěním standardu ICP-MS-IS-MIX1-1 (Accu Standard Inc., USA) na koncentraci 20 µg.l<sup>-1</sup> <sup>45</sup>Sc, <sup>115</sup>In a <sup>209</sup>Bi a byl kontinuálně přísáván ke kalibračním roztokům a vzorkům a mísil se s nimi před vstupem do přístroje. Certifikovaný referenční materiál TM-28.2 (National Water Research Institute, Kanada) s certifikovanou hodnotou uranu 5,70 ± 0,72 µg.l<sup>-1</sup> sloužil k ověřování správnosti a sledování stability analytického postupu.

Pro statistické výpočty byl použit software QC Expert<sup>TM</sup> 2.5 (Trilobyte, Pardubice). Všechny intervalové odhady používané v této práci jsou vyjádřeny jako dvojnásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky.

## Výsledky a diskuse

### Validace metody v omezeném rozsahu

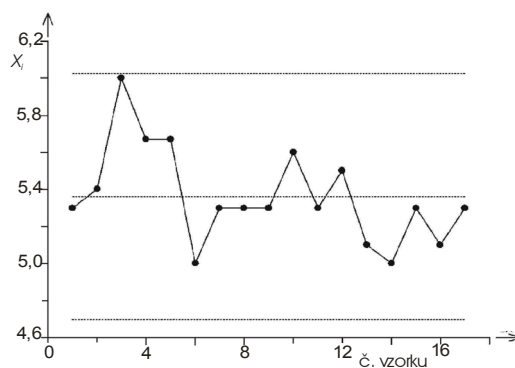
K ověření spolehlivosti poskytovaných výsledků byly stanoveny následující validační parametry: linearita kalibrační závislosti, mez detekce a mez stanovitelnosti,

ověření správnosti a přesnosti, vyhodnocení návratnosti a opakovatelnost.

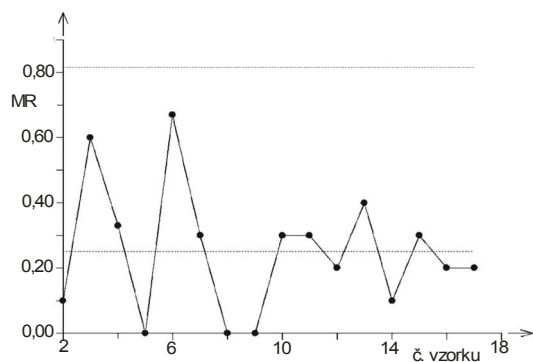
Linearita závislosti intenzity signálu <sup>238</sup>U na jeho koncentraci v oblasti 1–1000 µg.l<sup>-1</sup> byla ověřována testem linearitě založeném na poměru reziduálních součtů čtverců. V používaném koncentračním rozsahu byla linearita prokázána.

K odhadu meze detekce a meze stanovitelnosti byla použita přímá metoda analytu (IUPAC) pro kalibrační závislost v koncentračním rozsahu 0,1 až 4 µg.l<sup>-1</sup>. Byly získány tyto hodnoty: mez detekce 0,018 µg.l<sup>-1</sup> a mez stanovitelnosti 0,071 µg.l<sup>-1</sup> <sup>238</sup>U. Mez detekce vypočtená jako trojnásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky opakovaných stanovení standardu o známé nízké koncentraci činila pro <sup>235</sup>U 1,91 µg.l<sup>-1</sup> a pro <sup>238</sup>U 0,018 µg.l<sup>-1</sup>. Výsledná mez detekce <sup>235</sup>U je přibližně stokrát vyšší než pro <sup>238</sup>U, a proto není radionuklid <sup>235</sup>U vhodný k monitorování obsahu uranu ve vzorcích pitných vod. Kerl a spol.<sup>4</sup> uvádí detekční mez radionuklidu <sup>238</sup>U v čisté vodě při použití ICP-MS se sektorovým analyzátořem s dvojitou fokusací 9 ng.l<sup>-1</sup>, což je řádově shodná hodnota s mezi detekce zjištěné v naší práci. Mez stanovitelnosti vypočtená jako desetinásobek výběrového odhadu směrodatné odchylky opakovaných stanovení standardu o nízké koncentraci byla pro <sup>238</sup>U 0,059 µg.l<sup>-1</sup>. V další práci byla použita hodnota meze stanovitelnosti 0,060 µg.l<sup>-1</sup> <sup>238</sup>U v pitné vodě.

Správnost byla sledována opakovanou analýzou certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2. Nalezená koncentrace <sup>238</sup>U je 5,36 ± 0,52 µg.l<sup>-1</sup>, což lze považovat za dobrou shodu s certifikovanou hodnotou (5,70 ± 0,72 µg.l<sup>-1</sup>). Přesnost vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou z 15 opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu byla 3,7 %. Stabilita analytického procesu byla posouzena použitím Shewhartových regulačních diagramů (x-individuál a klouzavé rozpětí), které jsou na obr. 1 a 2 a nevykazují hodnoty mimo regulační meze. Krátkodobá opakovatelnost byla sledována na sedmkrát za sebou analyzovaných kalibračních standardech a vzorcích vod a vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou vzorků



Obr. 1. Regulační diagram x-individuál opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2



Obr. 2. Regulační diagram klouzavého rozpětí opakovaných měření certifikovaného referenčního materiálu TM-28.2

s koncentrací okolo  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  radionuklidu  $^{238}\text{U}$  se pohybuje kolem 1 %, u zředěnějších vzorků se pohybuje v rozmezí 4–10 %.

Návratnost byla sledována na vzorcích vod se standardním přídatkem  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$   $^{238}\text{U}$ . Průměrná návratnost sledovaných osmi vzorků vod byla  $105,1 \pm 7,0$  %. El Himri<sup>1</sup> a spol. uvedli návratnost v intervalu od 91 do 106 % a opakovatelnost z 5 měření 3 %.

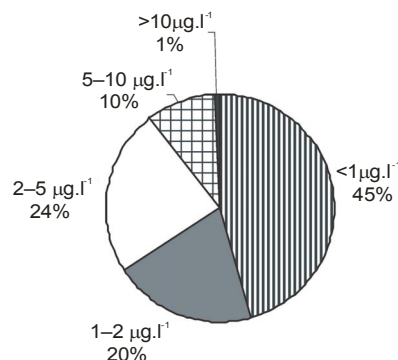
Dlouhodobá stabilita signálu byla sledována na standardu  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$   $^{238}\text{U}$ , který byl analyzován na začátku měření (v rámci kalibrace) a na konci každé měřené sekvence vzorků. Během analýz jednotlivých sekvencí v časovém intervalu 60 až 180 min nepřesáhla relativní chyba 10 %.

Ke sledování velikosti rozdílu mezi dvěma opakovanými analýzami téhož vzorku byl používán relativní procentuální rozdíl<sup>10</sup>, jehož hodnota pro žádný z analyzovaných vzorků nepřesáhla 10 %. Tato příznivá hodnota dokazuje, že se vzorky při uchování v laboratoři a v průběhu samotné analýzy nekontaminují uranem. Obdobně nejsou výsledky ovlivňovány sorpcí analytu na povrch různých skleněných vzorkovnic používaných v laboratoři.

#### Diskuse dosažených výsledků

Do této práce jsou shrnuty výsledky analýzy 175 vzorků pitných vod odebraných během přibližně šesti měsíců. Koncentrace uranu pod mezí stanovitelnosti byla nalezena u 18,8 % vzorků. U vzorků s hladinou uranu nad mezí stanovitelnosti byla sledována četnost pro koncentrace menší než  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ , v rozmezí  $1\text{--}2 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $2\text{--}5 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $5\text{--}10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , a více než  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Procentuální zastoupení obsahu uranu v analyzovaných vzorcích uvádí obr. 3. K odhadu střední hodnoty hladiny uranu všech vzorků nad mezí stanovitelnosti byl vzhledem k zamítutému předpokladu normálního rozdělení použit medián  $1,09 \pm 0,36 \mu\text{g.l}^{-1}$  a opravený průměr po Boxově-Coxově transformaci  $1,30 \mu\text{g.l}^{-1}$  (interval spolehlivosti pro  $\alpha = 0,05$ :  $0,31\text{--}3,17 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Vzhledem k heterogenitě vzorkovaného regionu lze tyto hodnoty považovat pouze za informační údaje.

Na základě spolupráce se Státním ústavem jaderné



Obr. 3. Graf procentuálního zastoupení hladin uranu

bezpečnosti (SÚJB) byly potvrzeny lokality s častějším výskytem uranu nad  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$  v okrese Olomouc (Hněvotín, Drahanovice, Hradečná), v okrajové části Olomouce Černovír a na rozhraní okresů Olomouc, Přerov a Prostějov (Biskupice, Nenakonice). Oblasti s nízkým výskytem uranu pod  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  U byly zejména v okresech Jeseník a Šumperk, kde SÚJB zjistil hodnoty celkové objemové aktivity  $\alpha$  záření pod stanoveným limitem  $0,2 \text{ Bq.l}^{-1}$ .

#### Závěr

Tato práce experimentálně ověřuje možnosti stanovení uranu v reálných vzorcích pitných vod technikou ICP-MS. Při důsledné optimalizaci parametrů přístroje, prekalibrace a měření kontrolních vzorků bylo dosaženo uspokojivých hodnot jednotlivých validačních parametrů. Nalezené hodnoty mezi detekce a stanovitelnosti jsou srovnatelné s literárními údaji a mez stanovitelnosti je asi 30× nižší než doporučená limitní hodnota ( $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) Světové zdravotnické organizace. Reálné vzorky vod byly měřeny vždy dvakrát, s relativním procentuálním rozdílem nepřesahujícím 10 %. Získané výsledky ukazují, že u 72 % analyzovaných vzorků nepřevyšuje hladina uranu doporučenou limitní hodnotu Světové zdravotnické organizace. Nejvíce zatíženy jsou některé oblasti Olomouckého kraje, kde byla na sedmi místech naměřena koncentrace vyšší než  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Přestože budou v lokalitách se zvýšenou hladinou uranu prováděny kontrolní odběry v ročních intervalech, neklade si tato práce za cíl dlouhodobé sledování určitých lokalit Olomouckého kraje a výsledky nemají dopad v oblasti veřejného zdraví.

*Autoři děkují Ministerstvu školství mládeže a tělovýchovy za finanční podporu (v rámci projektu MSM 153100013).*

## LITERATURA

1. El Himri M., Pastor A., de la Guardia M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 367, 151 (2000).
2. Unsworth E. R., Cook J. M., Hill S. J.: *Anal. Chim. Acta* 442, 141 (2001).
3. Guidelines for Drinking-Water Quality, *Health Criteria and Other Supporting Information*, 2. vyd., dodatek k 2. dílu. World Health Organization, str. 81. Geneva 1998.
4. Kerl W., Becker J. S., Dietze H. J., Dannecker W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 407 (1997).
5. Chou Ch. L., Moffatt J. D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 59 (2000).
6. Unsworth E. R., Cook J. M., Hill S. J.: *Anal. Chim. Acta* 442, 141 (2001).
7. Vyhláška č. 184/1997 Sb. *Státního ústavu pro jadernou bezpečnost o požadavcích na zajištění radiační ochrany*, příloha č. 12., str. 4093.
8. Státní zdravotní ústav Praha: *Uran v pitné vodě – hodnocení zdravotního rizika z hlediska chemické toxicity*. SZÚ Praha – Národní referenční centrum pro pitnou vodu, 16.11.2001.
9. Fleischer I.: *Čs. Hyg.* 37, 158 (1992).
10. Telliard W. A.: *Guidance on the Documentation and Evaluation of Trace Metals Data Collected for Clean*

*Water Act Compliance Monitoring*, str. 19. U. S. EPA, Washington 1996.

**M. Halata<sup>a</sup>, D. Milde<sup>b</sup>, and P. Svozilová<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Regional Institute of Public Health Olomouc*, <sup>b</sup>*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc*): **Uranium Determination in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry**

Inductively coupled plasma mass spectrometry was used for determination of U in 175 samples of drinking water from central and northern parts of Moravia in the Czech Republic. The paper is devoted to validation of the method and optimization of conditions for the determination. Limits of detection and determination were found, the suitability of calibration dependence was investigated, accuracy and precision of determination were checked and also the influence of sample storage in laboratory and signal stability were examined. For estimation of the mean U value in all samples above the determination limit, the median  $1.09 \pm 0.36 \mu\text{g.l}^{-1}$  was used due to the rejected assumption of normal distribution. In almost 20 % of samples, the U concentration was below the detection limit. The U levels higher than  $5 \mu\text{g.l}^{-1}$  were found in 11 % of samples.

## Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky

přijme

odborné pracovníky (VŠ) a laboranty (SŠ) v oborech makromolekulární chemie a fyzika polymerů.

Předpokladem přijetí je zájem o práci v oboru a další odborný růst.

Příhlášky se stručným životopisem, doklady o dosažené kvalifikaci a dosavadní praxi, popř. s přehledem publikací, přijímá Ústav makromolekulární chemie AV ČR, sekretariát ředitele, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6.